

Theoretical study of photoisomerization reactions around the double bond substituted by an aromatic group

著者	Segawa Katsutomo
内容記述	Thesis (Ph.D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 1442, 1995.10.31
発行年	1995
URL	http://hdl.handle.net/2241/5151

氏 名(本 籍)	瀬 川 勝 智 (千 葉 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1,442 号
学位授与年月日	平 成 7 年 10 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	Theoretical Study of Photoisomerization Reactions around the Double Bond Substituted by an Aromatic Group (芳香環に結合した二重結合系の光異性化反応の理論的研究)
主 査	筑波大学教授 理学博士 菊 池 修
副 査	筑波大学教授 理学博士 池 田 龍 一
副 査	筑波大学教授 理学博士 河 鳶 拓 治
副 査	筑波大学助教授 理学博士 新 井 達 郎

論 文 の 要 旨

芳香族オレフィン、スチルベンのようにシス体とトランス体の間で相互に光異性化するのが一般的と考えられていたが、アントラセン環が結合したオレフィンのように光照射によりシス→トランス片道異性化するものも見つけられている。このような反応モードの違いを明らかにするには、異性化反応に沿って励起三重項状態 (T_1) ポテンシャルエネルギー曲線を解析する必要がある。特に、 T_1 状態におけるシス体、トランス体、および90°ねじれ構造のエネルギー関係、お互いの間の相互変換のエネルギー障壁が重要となる。

本論文は、芳香環としてベンゼン環またはアントラセン環を置換した $C=C$ 、 $C=Si$ 、および $C=N$ 二重結合系を取り上げ、二重結合のねじれに対するポテンシャルエネルギー曲線を分子軌道計算により求め、光片道異性化反応経路の理論的解析を行った。

芳香族オレフィン $C=C$ 系の T_1 曲線は、ab initio ROHF 法により計算した。ベンゼン置換体では平面構造からの二重結合ねじれに対してエネルギーが低下し、90°ねじれ構造でエネルギー極小となった。これは、平面構造での T_1 状態がオレフィン部分の励起状態に対応しているため、ねじれによって T_1 状態が安定化したためで、90°ねじれ構造からの両方向異性化反応となる。一方、アントラセン置換体では、芳香環部分の励起三重項エネルギーが減少し、アントラセン環部分の励起状態が平面構造での T_1 状態となるため、オレフィン部分がねじれるとエネルギーが上昇し、ねじれ角度約30°でオレフィン部分の励起状態と交差し、90°ねじれ構造でエネルギー極小を与える。この交差角度は芳香環の三重項エネルギーの大きさにより決まる。芳香族オレフィンの T_1 曲線の形状は、オレフィン部分の励起三重項エネルギーと芳香環部分の励起三重項エネルギーの相対的關係によって決まり、アントラセン置換オレフィンが光片道異性化反応を起こす機構を明らかにした。

$C=Si$ 二重結合は Si の 3p 軌道のため $C=C$ 二重結合に比べて結合が弱く、二重結合部分の励起三重項エネルギーが低くなっている。このため、アントラセン環を置換しても芳香環部分の励起三重項エネルギーがこれよりも低くならず、二重結合部分の励起三重項状態が T_1 状態となる。したがって、二重結合のねじれに対してエネルギーが低下し、90°ねじれ構造でエネルギー極小となる。 $C=Si$ 二重結合系では置換基によらず片道異性化は起こらないことを予測した。

$C=N$ 系では異性化の機構として回転モードと反転モードの2つの機構が考えられる。また、N 原子の孤立電

子対の存在のため、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態と $n \rightarrow \pi^*$ 励起状態が接近して存在する。数個の励起状態を同程度の精度で求めるため、2電子励起配置を選択するAM1-SDCI法を用いてポテンシャルエネルギー曲面を計算した。ベンゼン置換体、アントラセン置換体のいずれも基底状態での異性化反応は反転モードで進行し、 T_1 状態での反応は回転モードで進行することが示された。N原子に OCH_3 基が結合したアントラセン置換体では基底状態での異性化反応が起こりづらくなること、また、 T_1 状態ではトランス体が最安定となり、片道異性化反応が起こる実験事実を解析できた。

審 査 の 要 旨

この論文は、最近注目されている光片道異性化反応に着目し、ab initio法およびSDCI法によって計算したポテンシャルエネルギー曲面に基づいて励起状態からの片道異性化反応機構を解析した。芳香族オレフィンの T_1 曲線の形状は、オレフィン部分の励起三重項エネルギーと芳香環部分の励起三重項エネルギーの相対的關係によって決まること、 $\text{C}=\text{N}$ 系では光異性化反応が回転モードで進行することなどを明らかにした。アントラセン置換 $\text{C}=\text{N}$ 系にはN原子の孤立電子対が存在するため反応機構が複雑になると予測されたが、 $\text{C}=\text{C}$ 系と同様の機構で光片道異性化反応が起こることを示したことは特に興味深い。取り扱っている分子が大きいため計算レベルが制限され、定性的な議論になっている点に改善の余地があるが、基本的な光化学反応機構に対して新しい解釈により実験との対応を行ったことは高く評価できる。本研究は計算化学分野の研究の発展に貢献するとともに実験化学分野の発展に寄与するところも大きい。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。